

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

KIM *et al.*

Appl. No.: *To Be Assigned*

Filed: February 24, 2004

**For: Novel Monomers Containing an Oxepan-2-One
Group, Photoresist Compositions Comprising
Polymers Prepared from the Monomers,
Methods for Preparing the Compositions, and
Methods for Forming Photoresist Patterns
Using the Compositions**

Confirmation No.: *To Be Assigned*

Art Unit: *To Be Assigned*

Examiner: *To Be Assigned*

Atty. Docket: 2236.0090000/JUK/SMW

**Claim For Priority Under 35 U.S.C. § 119(a)-(d)
In Utility Application**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) is hereby claimed to the following priority document,
filed in a foreign country within twelve (12) months prior to the filing of the above-referenced United
States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No	Filing Date
Korea	10-2003-0058525	August 23, 2003

A certified copy of each listed priority document is submitted herewith. Prompt
acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,

STERNE, KESSLER, GOLDSTEIN & FOX P.L.L.C.



Judith U. Kim
Attorney for Applicants
Registration No. 40,679

Date: February 24, 2004

1100 New York Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20005-3934
(202) 371-2600

233482.1



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0058525
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 08월 23일
Date of Application AUG 23, 2003

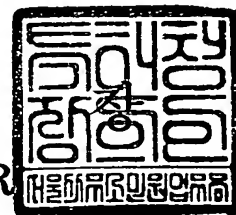
출원인 : 한국과학기술원
Applicant(s) Korea Advanced Institute of Science and Technolo



2003 년 12 월 16 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.08.23
【국제특허분류】	C07C
【발명의 명칭】	신규한 옥세판-2-온 구조를 함유하는 단량체, 이들의 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물 및 그 제조방법과 포토레지스트 패턴의 형성 방법
【발명의 영문명칭】	Noble Monomers, Polymers and Photoresist Materials with 7,7-Dimethyloxepan-2-one Group and Method for Patterning
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술원
【출원인코드】	3-1998-098866-1
【대리인】	
【성명】	황이남
【대리인코드】	9-1998-000610-1
【포괄위임등록번호】	2002-072734-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김진백
【성명의 영문표기】	KIM, Jin-Baek
【주민등록번호】	520524-1023419
【우편번호】	135-776
【주소】	서울특별시 강남구 대치3동 65번지 쌍용아파트 10동 1103호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오탈환
【성명의 영문표기】	OH, Tae-Hwan
【주민등록번호】	770826-1343919
【우편번호】	215-833
【주소】	강원도 양양군 현북면 하광정리 5반 189-17
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 최재학
 【성명의 영문표기】 CHOI, Jae-Hak
 【주민등록번호】 700407-1405412
 【우편번호】 305-308
 【주소】 대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리타운 106동 202호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이재준
 【성명의 영문표기】 LEE, Jae-Jun
 【주민등록번호】 700419-1890013
 【우편번호】 442-727
 【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 964-5번지 신나무실아파트 517동 704호
 【국적】 KR

【공지에외적용대상증명서류의 내용】

【공개형태】 학술단체 서면발표
 【공개일자】 2003.02.24

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 황이남 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	25 면	25,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	19 항	717,000 원
【합계】		771,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관	
【감면후 수수료】		385,500 원

【첨부서류】

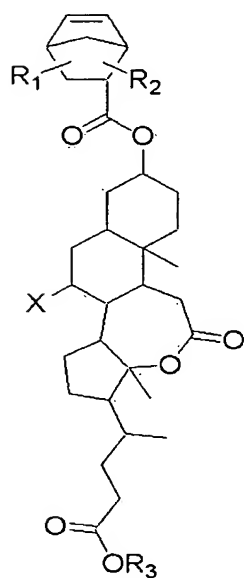
1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 공지에외적용대상(신규성상실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받 기 위한 증명서류_1통

【요약서】

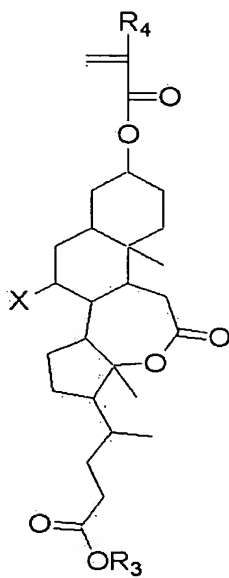
【요약】

본 발명은 포토레지스트 단량체인 하기 구조식 (I) 또는 (II)로 표시되는 신규한 옥세판-2-온 구조를 함유하는 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체, 메타크릴레이트 단량체 및 이들의 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물 및 그 제조 방법과 포토레지스트 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

구조식 (I)



구조식 (II)



본 발명에 따른 신규한 옥세판-2-온 구조를 함유하는 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체를 이용하여 형성된 중합체는 기존의 포토레지스트의 매트릭스 중합체로 사용되는 것들과는 달리 광산에 의해 화학증폭형으로 개환반응 (ring-opening)을 일으켜 질량의 변화없이 카르복시산을 발생시킨다. 또한 본 발명의 포토레지스트 중합체는 에칭 내성, 내열성 및 접착성이 우수할 뿐만 아니라 범용 현상액인 테트라메틸암모늄 하이드록사이드

드 (TMAH) 수용액에도 현상이 가능하며 고집적 반도체 소자의 미세회로를 제조할 때 원자외선 영역의 광원, 특히 ArF (193nm) 광원을 이용한 리소그래피 공정에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

옥세판-2-온, 포토레지스트, 노르보넨, 아크릴레이트, 메타크릴레이트

【명세서】**【발명의 명칭】**

신규한 옥세판-2-온 구조를 함유하는 단량체, 이들의 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물 및 그 제조방법과 포토레지스트 패턴의 형성 방법{Noble Monomers, Polymers and Photoresist Materials with 7,7-Dimethyloxepan-2-one Group and Method for Patterning}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 19에서 얻은 포토레지스트 패턴의 전자현미경 사진

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<2> 본 발명은 옥세판-2-온 구조를 함유하는 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체, 메타크릴레이트 단량체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 특히 포토레지스트 조성물을 제조하는데 사용되는 신규한 옥세판-2-온 구조를 함유하는 노르보넨 단량체, 메타크릴레이트 단량체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<3> 또한, 본 발명은 포토레지스트 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로서 상기의 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체, 혹은 메타크릴레이트 단량체를 단독으로 중합하거나, 다른 단량체들과 함께 혼합하여 형성된 중합체를 함유함으로써 원자외선 영역에서도 고해상도의 패턴형성이 가능한 포토레지스트 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이기도 하다.

- <4> 또한, 본 발명은 상기 포토레지스트 조성물을 이용한 패턴형성방법에 관한 것이기도 하다.
- <5> 반도체 제조의 미세가공 공정에서 고감도를 달성하기 위하여 KrF (248nm), ArF (193nm), 또는 F2 (157nm)와 같은 원자외선 영역의 광원을 사용하는 리소그래피에 적합한 화학증폭형 포토레지스트가 각광을 받고 있다. 이러한 포토레지스트는 광산발생제 (photoacid generator)와 산에 민감하게 반응하는 구조를 가진 포토레지스트용 중합체 및 용해억제제 등을 배합하여 제조된다.
- <6> 일반적으로, 이러한 화학증폭형 포토레지스트를 노광시키면 광산발생제에서 발생된 산의 촉매작용에 의하여 중합체의 골격에 결합된 용해억제그룹의 극성 (polarity)이 변하게 된다. 이를 극성 또는 비극성 용매로 현상하면 포지티브형 또는 네가티브형의 감광막 패턴이 얻어진다.
- <7> 대표적인 ArF용 화학증폭형 포토레지스트로는 노르보넨과 말레인산 무수물로 이루어진 공중합체 (COMA), Fujitsu사에서 개발된 메타크릴레이트 공중합체 (US Patent 5,968,713), 삼성전사에서 개발된 비닐에테르와 말레인산 무수물로 이루어진 공중합체 (VEMA), 금호에서 개발된 ROMA 형의 공중합체 등이 있다.
- <8> 현재 이들 모든 공중합체는 카르복시산의 보호기로 터셔리부틸기와 같은 에스테르, 에톡시에틸기 등의 아세탈, 케탈 등을 사용하고 있다. 그러나, 이들 보호기는 노광에 의하여 발생된 산에 의하여 노광 단계나 노광 후 가열 (post-exposure bake) 단계에서 이소부텐 (isobutene), 에틸비닐에테르 (ethyl vinyl ether), 아세트알데히드 (acetaldehyde), 에탄올 (ethanol) 등의 저분자량의 유기물을 부산물로 발생시킨다.

<9> 이렇게 발생된 저분자량의 유기물들은 비점이 낮아 쉽게 휘발되어 포토레지스트 필름의 큰 부피변화를 일으키며, 노광단계에서 노광장비의 렌즈 표면에 유기 필름을 형성하여 렌즈의 투과율 저하로 인한 생산량 감소 및 패턴의 변형 등을 가져오게 된다. 이는 Stefan Hien 등이 발표한 논문에 잘 나와 있다. (Advances in Resist Technology and Processing XVIII, Francis M. Houlihan, Ed., Proceedings of SPIE, Vol. 4345, p 439, 26th International Symposium on Microlithography, Santa Clara, U.S.A., 2001.)

<10> 따라서, 리소그래피 공정이 진행되는 동안 어떠한 화학물질도 포토레지스트 중합체로부터 휘발되지 않는 새로운 화학증폭형 포토레지스트가 요구되고 있다.

<11> 본 발명에서는 이러한 단점을 극복하기 위하여 전지방족 고리형 구조를 포함하여 ArF (193nm)에서의 광투과율이 좋고 우수한 에칭내성을 가지고 있으며 공정상 요구되는 높은 열안정성을 가지는 포토레지스트 중합체를 합성하였다. 또한, 상기 포토레지스트 중합체는 전 리소그래피 (lithography) 공정 동안 어떠한 저분자량의 유기물도 발생시키지 않아 노광장비의 렌즈에 어떠한 영향도 주지 않으며 이로 인한 생산량의 감소 및 패턴의 변형 등의 문제가 없다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 상기한 바와 같이 이분야의 종래기술이 가지는 문제를 해결하기 위하여 본 발명이 이루고자 하는 제 1기술적 과제는 원자의외선 영역에서도 고해상도의 패턴형성이 가능한 포토레지스

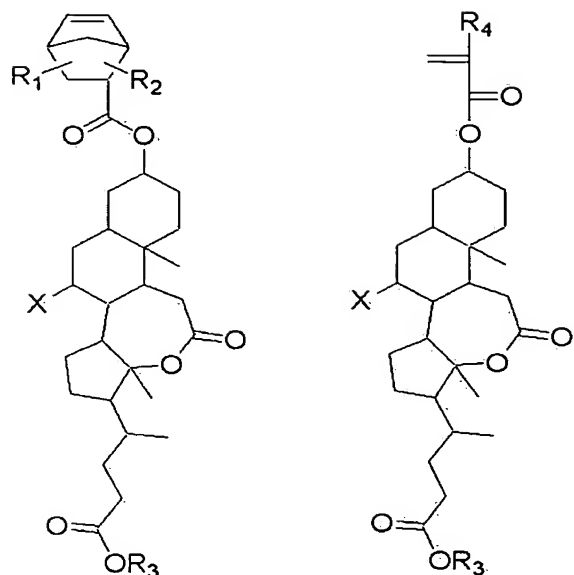
트 중합체를 제조하는 데 사용될 수 있는 신규한 옥세판-2-온 구조를 함유하고 있는 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체를 제공하는데 있다.

- <13> 본 발명이 이루고자 하는 제 2기술적 과제는 상기 제 1기술적 과제를 달성하는데 적합한 옥세판-2-온 구조를 함유하는 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체의 제조방법을 제공하는데 있다.
- <14> 본 발명이 이루고자 하는 제 3기술적 과제는 제 1기술적 과제의 달성에 의해 제공되는 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체를 이용하여 제조된 포토레지스트 조성물을 제공하는데 있다.
- <15> 본 발명이 이루고자 하는 제 4기술적 과제는 제 3기술적 과제를 달성하는데 적합한 포토레지스트 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.
- <16> 본 발명이 이루고자 하는 제 5기술적 과제는 제 3기술적 과제의 달성에 의해 제공되는 포토레지스트의 패턴을 형성하는 방법을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17> 상기 제 1기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 예에 따른 포토레지스트용 옥세판-2-온 구조를 함유하는 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체는 아래의 구조식 (I)과 구조식 (II)로 표시된다.
- <18> 구조식 (I) 구조식 (II)

<19>



<20>

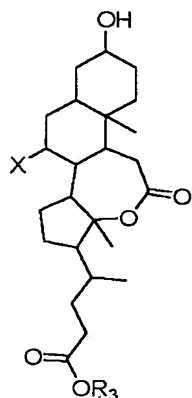
여기서 R_1 , R_2 , R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 페닐기이고; R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X는 수소, 혹은 히드록시기이다.

<21>

상기 제 2기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 예에 따른 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체의 제조방법은 아래의 구조식 (III)로 표시되는 옥세판-2-온 구조를 함유하는 알코올을 합성하고 이것을 2-클로로카보닐-5-노르보넨 유도체, 아크릴로일 클로라이드 혹은 메타크릴로일 클로라이드 유도체와 0℃, 대기압에서 1~2시간 동안 반응시킨 후 다시 상온, 대기압에서 5~6시간 동안 반응시켜 상기의 구조식 (I)과 구조식 (II)로 표시되는 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체를 제조하는 것을 특징으로 한다.

<22> 구조식 (III)

<23>



<24>

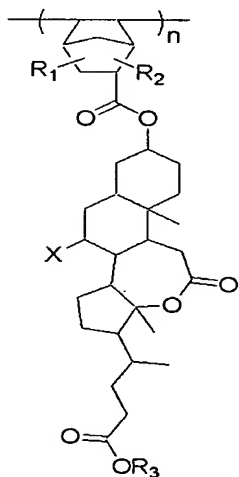
여기서 R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X는 수소, 혹은 히드록시기이다.

<25>

상기 제 3의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 예에 따른 포토레지스트는 아래의 구조식 (IV)으로 표시되는 중합체와 광산발생제를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<26> 구조식 (IV)

<27>

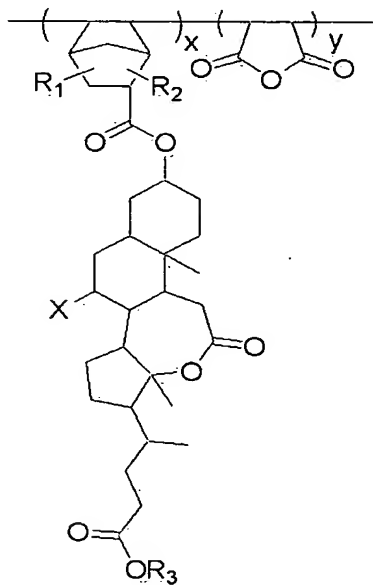


<28> 여기서 R_1 , R_2 , R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 페닐기이고; R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X는 수소, 혹은 히드록시기이고; n은 중합도로서 1 내지 1000의 값을 갖는다.

<29> 상기 제 3의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 예에 따른 포토레지스트는 아래의 구조식 (V)로 표시되는 중합체와 광산발생제를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<30> 구조식 (V)

<31>



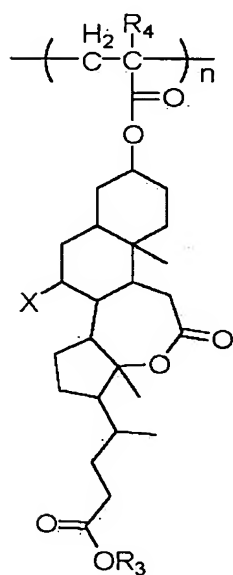
<32> 여기서 R_1 , R_2 , R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 페닐기이고; R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의

지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X는 수소, 혹은 히드록시기이고;
x,y는 중합체의 몰조성비로써 $x+y=1$ 의 값을 갖는다.

<33> 상기 제 3의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 예에 따른 포토레지스트는 아래의 구조식 (VI)로 표시되는 중합체와 광산발생제를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<34> 구조식 (VI)

<35>



<36> 여기서 R_1 , R_2 , R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 페닐기이고; R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X는 수소, 혹은 히드록시기이고; n은 중합도로서 1 내지 1000의 값을 갖는다.

<37> 상기 제 4의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 제 1측면에 따른 포토레지스트 제조방법은 구조식 (I)로 표시되는 노르보넨 단량체를 제조한 후에, 상기 단량체들을 단독으로

중합하거나, 또는 말레산 무수물 (maleic anhydride)과 공중합하여 중합체를 제조하는 단계와, 상기 중합체와 광산발생제를 용매에 용해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<38> 이 때 사용되는 라디칼 중합개시제는 특별히 한정되지는 아니하며, 그 예로는 벤조일퍼옥시드, 2,2-아조비스이소부티로니트릴, 아세틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드, 또는 디-t-부틸퍼옥시드를 들 수 있다.

<39> 중합체 제조시에 사용되는 용매는 특별히 한정되지는 아니하며, 그 예로는 벤젠, 톨루엔, 1,4-디옥산, 테트라히드로퓨란 등의 단독용매, 혹은 이들 간의 혼합용매를 들 수 있다. 중합반응은 질소분위기 하에서 50~150℃ 에서 6~30시간 동안 반응시켜 진행한다.

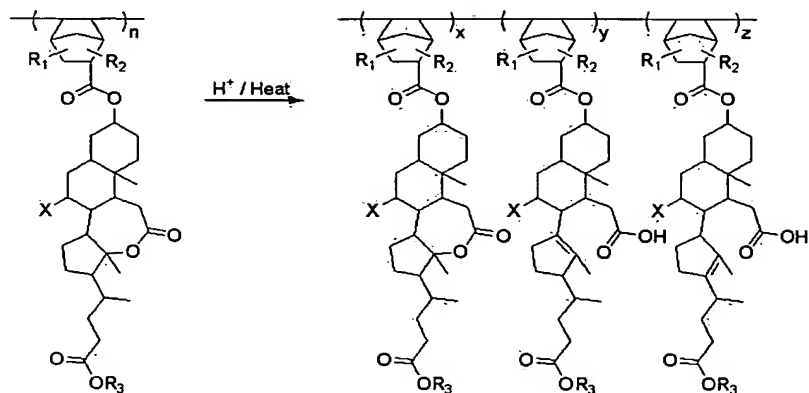
<40> 상기 구조식 (I)의 단량체는 그 자체만으로도 중합되어 포토레지스트 조성물을 제조하는데 사용될 수 있지만 포토레지스트의 더 나은 특성, 예컨대 회로기판에 대한 접착성, 적당한 유리전이 온도를 유도하기 위해서 말레산 무수물과 같은 단량체와 함께 공중합체를 형성하는 것이 바람직하다.

<41> 또한, 본 발명의 제 2측면에 따른 포토레지스트 제조방법은 구조식 (II)로 표시되는 단량체의 단독중합, 또는 말레산 무수물과 함께 공중합체를 제조하는 단계; 및 상기 중합체와 광산발생제를 용매에 용해시키는 단계를 포함한다.

<42> 또한, 본 발명의 제 3측면에 따른 포토레지스트 제조방법은 구조식 (II)로 표시되는 단량체와, 지방족 고리형 탄화수소 또는 지방족 락톤구조를 구조내 포함하는 아크릴레이트나 메타크릴레이트 단량체를 혼합하여 중합체를 제조하는 단계; 및 상기 중합체와 광산발생제를 용매에 용해시키는 단계를 포함한다.

- <43> 상기에서 광산발생제의 함량은 특별한 한정을 요하는 것은 아니며, 바람직하게는 중합체에 대해 0.01 내지 20중량% 비율로 혼합한다. 이때, 포토레지스트 조성을 위해 첨가되는 용매는 상기 중합체에 대해 10 내지 1000 중량% 비율로 사용되는 것이 바람직하다.
- <44> 상기 제 5의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 예에 따른 포토레지스트 패턴의 형성방법은 상기 제 4의 기술적 과제의 달성에 의해 제공되는 포토레지스트를 기판 상에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계; 노광 마스크를 통하여 상기 포토레지스트 막을 노광시키는 단계; 상기 노광된 결과물을 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 결과물을 기존의 범용 현상액으로 현상하는 단계를 포함한다. 범용 현상액은 예를 들어, 2.38 wt% 테트라메틸암모늄 히드록시드 (tetramethylammonium hydroxide) 수용액 등이다.
- <45> 기존의 원자외선용 포토레지스트는 노광 및 노광후열처리 단계에서 카르복시산의 t-부틸 에스터, 아세탈, 케탈 혹은 페놀의 t-부톡시카르보닐, 테트라히드로 피라닐기 등의 탈보호반응이 일어나 이소부텐 등의 물질이 발생되어 포토레지스트 막으로부터 휘발된다. 그러나, 상기 제 5의 기술적 과제를 이루기 위하여 제조된 포토레지스트 막에 원자외선 (248nm or 193nm)을 조사하고 노광후열처리 과정을 지나게 되면 하기 반응식 1 및 반응식 2와 같은 개환반응에 의하여 카르복시산이 생성된다.
- <46> <반응식 1>

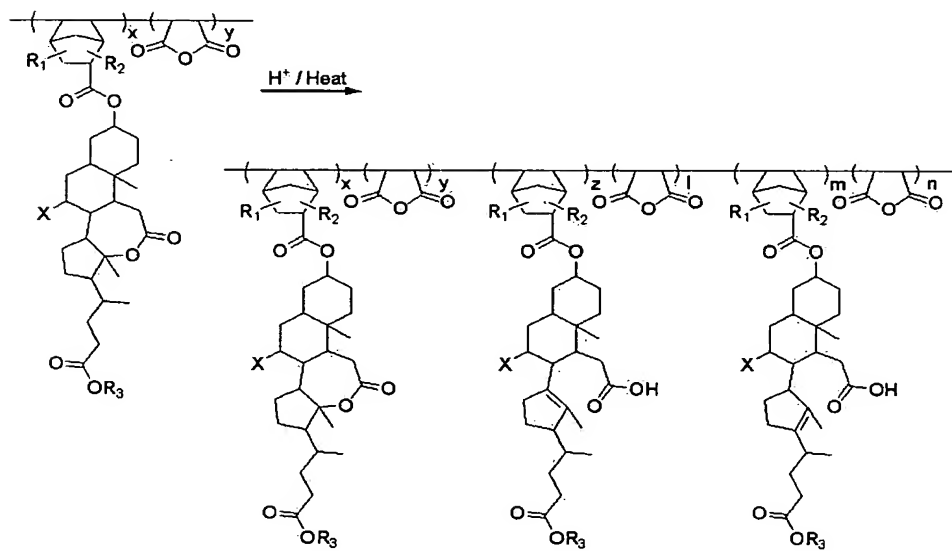
<47>



<48>

<반응식 2>

<49>



<50>

따라서, 탈보호반응이 아닌 개환반응에 의하여 카르복시산이 생성되므로 노광 및 노광 후 열처리과정에서 어떤 저분자량의 생성물도 포토레지스트 막으로부터 외부로 휘발되지 않는다. 여기서 상기 열처리는 60~140℃에서 90~120초 동안 행하는 것이 바람직하다.

<51>

한편, 상기 포토레지스트 막을 형성하는 단계는 상기 중합체들에 대비 0.01~20 중량%의 비율을 갖는 광산발생제 (PAG)인 트리페닐술포늄트리플레이트 등의 오늄염 또는 다른 유기 광산발생제와 함께 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 시클로헥사논, 에틸락테이트 등

의 용제에 용해시키고 필터로 여과하여 포토레지스트 용액을 제조하는 단계; 상기 용액을 실리콘 웨이퍼에 스핀도포하는 단계; 및 상기 90~140℃의 열판에서 90~120초 동안 열처리하는 단계를 포함한다.

<52> 원자외선으로 조사된 부분은 노광 및 노광후 열처리 동안 산촉매에 의해서 실리콘 옥세판-2-온을 포함한 부분에서 개환반응이 일어나 상기의 반응식 1 및 2에서와 같이 카르복시산이 생성되며 원자외선이 조사되지 않은 부분은 노광 후 열처리 온도에서는 매우 안정하다. 범용 현상액인 2.38 wt % 테트라메틸암모늄하이드록시드 (tetramethylammonium hydroxide) 수용액으로 현상하면 노광부는 용해되고 비노광부는 남아있어 포토레지스트 패턴이 형성된다. 이때, 노광 공정은 광원으로서 특별한 한정을 요하지 아니하며, 상기한 바와 같이 원자외선이외에도 F2, Extreme UV, e-빔, X선, 이온빔을 이용하여 수행되어도 좋다.

<53> 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다.

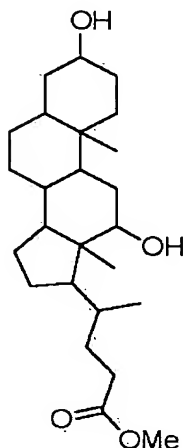
<54> I. 포토레지스트 단량체의 제조

<55> <실시예 1> 메틸 디옥시콜레이트의 제조

<56> 100g의 디옥시콜릭산을 메탄올 300ml에 녹이고 염산 2ml를 넣어준 다음 1시간동안 환류시켰다. 메탄올을 증류한 후 에틸에테르 400ml로 다시 녹인 후 증류수, 나트륨바이카보네이트, 그리고 소금물로 여러 번 씻어주었다. 유기층을 무수 마그네슘술페이트로 건조한 후 농축한 다음 진공건조하여 하기 구조식의 메틸디옥시콜레이트 95g (수율 92%)을 얻었다.

<57> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 3.94 (s, 1H, H^{12}) 3.63 (s, 3H, COOMe), 3.50–3.59 (m, 1H, H^3), 2.10–2.49 (m, 2H, CH_2 , H^{23}), 1.10–1.90(m, 26H), 0.93(d, 3H, CH_3 , H^{21}), 0.87 (s, 3H, CH_3 , H^{19}), 0.64 (s, 3H, CH_3 , H^{18})

<58>

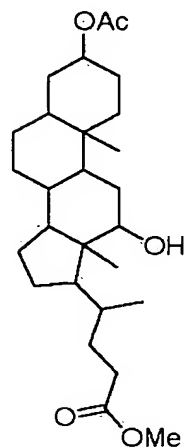


<59> <실시예 2> 메틸 디옥시콜레이트 3 α -아세테이트의 제조

<60> 메틸 디옥시콜레이트 63g과 피리딘 (75ml)을 벤젠 300ml에 잘 녹인 후 여기에 아세트산 무수물 75ml를 천천히 넣어주었다. 24시간 교반 후 0℃ 얼음물에 넣고 30분간 교반하였다. 벤젠층을 분리하고 물로 여러 번 씻어주었다. 벤젠 용액을 농축하고 진공건조하여 하기 구조식의 메틸 디옥시콜레이트 3 α -아세테이트 62g (수율 90%)을 얻었다.

<61> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 4.62–4.70 (m, 1H, H^3) 3.63 (s, 3H, COOMe), 2.10–2.49 (m, 2H, CH_2 , H^{23}), 2.00 (s, 3H, OCOCH_3) 1.90–2.00 (m, 2H, H^{11}), 1.10–1.90(m, 26H), 0.93(d, 3H, CH_3 , H^{21}), 0.87 (s, 3H, CH_3 , H^{19}), 0.64 (s, 3H, CH_3 , H^{18})

<62>

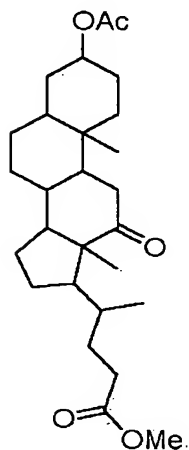


<63> <실시예 3> 메틸 3α-아세톡시-12-케토디옥시콜라네이트의 제조

<64> 메틸 디옥시콜라이트 3α-아세테이트 25g을 아세트산 400mL에 잘 녹인 후 포타슘크로메이트 (16g) 수용액을 천천히 넣어주었다. 용액을 12시간동안 상온에서 교반한 후 1.5L의 증류수에 넣어주었다. 이 용액을 한 시간 동안 교반한 후 필터하였다. 얻어진 고체를 증류수로 여러 번 씻어준 후 건조하였다. 흰색 고체를 메탄올로 재결정화하여 하기 구조식의 순수한 메틸 3α-아세톡시-12-케토콜라네이트 23.5g (수율 95%)을 얻었다.

<65> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 4.62-4.70 (m, 1H, H^3) 3.63 (s, 3H, COOMe), 2.10-2.49 (m, 2H, CH_2 , H^{23}), 2.00 (s, 3H, OCOCH_3) 1.90-2.00 (m, 2H, H^{11}), 1.10-1.90(m, 26H), 0.93(d, 3H, CH_3 , H^{21}), 0.87 (s, 3H, CH_3 , H^{19}), 0.64 (s, 3H, CH_3 , H^{18})

<66>

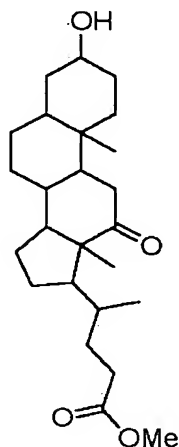


<67> <실시예 4> 메틸 3 α -히드록시-12-케토디옥시콜라네이트의 제조

<68> 메틸 3 α -아세톡시-12-케토디옥시콜라네이트 31g을 10% 나트륨메톡사이드 메탄올 수용액에 녹인 후 상온에서 24시간동안 교반하였다. 반응용액을 0℃로 냉각하고 염산을 이용하여 중화하였다. 용액을 농축하고 200ml의 에테르로 녹인 후 증류수와 소금물로 여러 번 씻어주었다. 마그네슘술페이트로 건조한 후 농축한 다음 진공건조하여 하기 구조식의 메틸 3-히드록시-12-케토디옥시콜라네이트 27g (수율 97%)을 얻었다.

<69> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 3.59 (s, 3H, COOMe , H^{18}), 3.50-3.59 (m, 1H, H^3), 2.10-2.49 (m, 2H, CH_2 , H^{23}), 1.90-2.00 (m, 2H, H^{11}), 1.10-1.90(m, 26H), 0.93(d, 3H, CH_3 , H^{21}), 0.87 (s, 3H, CH_3 , H^{19}), 0.64 (s, 3H, CH_3 , H^{18})

<70>

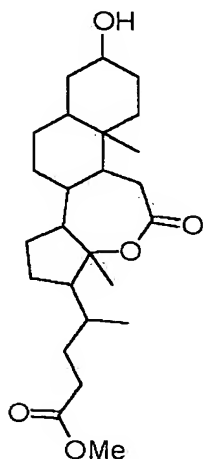


<71> <실시예 5> 메틸 4-(7-히드록시-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-1-일)-펜타노에이트의 제조

<72> 3-클로로퍼옥시벤조익산 (mCPBA, 77% 순도) 41.56g과 나트륨바이카보에이트 10.38g을 염화메틸렌에 넣고 이 용액에 메틸 3-히드록시-12-케토콜라네이트 25g의 염화메틸렌 용액을 천천히 넣어주었다. 이 용액을 상온에서 24시간동안 교반한 후 나트륨설피트 수용액을 넣고 30분간 교반시켰다. 용액을 염화메틸렌으로 희석하고 포타슘카보네이트 수용액과 소금물로 여러 번 씻어주었다. 용액을 마그네슘술페이트로 건조하고 농축한 다음 에틸아세테이트:헥산 (1:3)을 이용한 판크로마토그래피로 정제하여 하기 구조식의 메틸 4-(7-히드록시-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-1-일)-펜타노에이트 10.37g (수율 41%)을 얻었다.

<73> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 3.59 (s, 3H, COOMe , H^{18}), 3.50-3.59 (m, 1H, H^3), 2.45-2.60 (d, 2H, COOMe of lactone) FT-IR (cm^{-1}): 3464 (OH), 1732 (케톤의 에스테르), 1171 (에스테르의 에테르 결합)

<74>



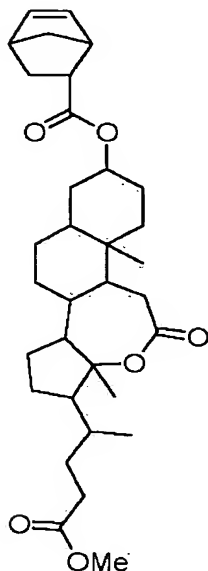
<75> <실시예 6>

비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터의 제조

<76> 질소 분위기 하에서 메틸 4-(7-히드록시-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-1-일)-펜타노에이트 10g을 건조된 테트라히드로퓨란 200ml에 잘 녹이고 트리에틸아민 (5.12ml)를 넣어주었다. 이 용액을 0℃로 냉각하고 2-클로로카보닐-5-노르보넨 4.6g의 50ml 테트라히드로퓨란 용액을 천천히 넣어준 다음 6시간 동안 교반하였다. 반응용액을 0℃ 얼음물 250ml에 넣고 30분간 교반한 후 에테르 500ml를 넣어주었다. 유기층을 분리하고 나트륨바이카보네이트 수용액으로 여러 번 씻어준 후 증류수로 2회 씻어주었다. 용액을 농축하고 에틸아세테이트:헥산 (1:3)을 이용한 판크로마토그래피로 정제하여 하기 구조식의 순수한 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터 10.9g (수율 83%)을 얻었다.

<77> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 5.86-6.16 (m, 2H, olefin proton), 2.45-2.60 (d, 2H, COOMe of lactone) FT-IR (cm^{-1}): 1732 (에스테르의 케톤), 1130 (에스테르의 에테르 결합)

<78>

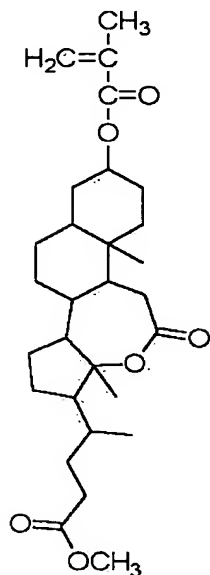


<79> <실시예 7> 2-메타크릴산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스테르의 제조

<80> 메타크릴로일클로라이드 4g을 사용한 것을 제외하고 실시예 6과 같은 방법으로 하기 구조식의 2-메타크릴산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스테르 9.5g (수율 85%)을 얻었다.

<81> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 5.90-6.16 (m, 2H, olefin proton), 2.45-2.60 (d, 2H, COOMe of lactone) FT-IR (cm^{-1}): 1732 (에스테르의 케톤), 1130 (에스테르의 에테르 결합)

<82>

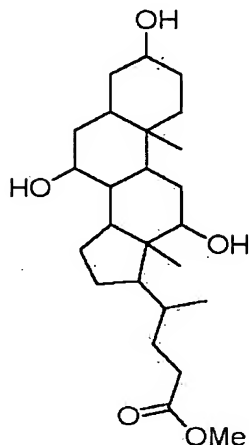


<83> <실시예 8> 메틸 콜레이트의 제조

<84> 디옥시콜릭산 대신 콜릭산 100g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 하기 구조식의 메틸 콜레이트 95g (95%)를 얻었다.

<85> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 3.94 (s, 1H, H^{12}) 3.87 (m, 1H, H^7), 3.63 (s, 3H, COOMe), 3.50-3.59 (m, 1H, H^3), 2.10-2.49 (m, 2H, CH_2 , H^{23}), 1.10-1.90(m, 26H), 0.93(d, 3H, CH_3 , H^{21}), 0.87 (s, 3H, CH_3 , H^{19}), 0.64 (s, 3H, CH_3 , H^{18})

<86>

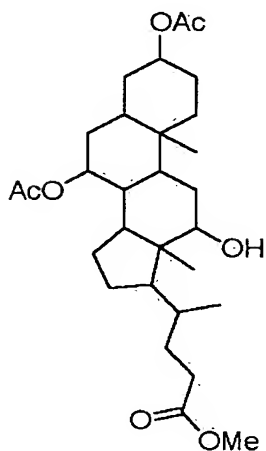
<87> <실시예 9> 메틸 콜레이트 3 α ,7 α -디아세테이트의 제조

<88> 메틸 디옥시콜레이트 대신 메틸 콜레이트 65g를 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 같은 방법으로 하기 구조식의 메틸 콜레이트 3 α ,7 α -디아세테이트 65g (수율 92%)을 얻었다. 하여 하기 구조식의 메틸 디옥시콜레이트 3 α -아세테이트 62g (수율 90%)을 얻었다.

<89> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 4.62-4.70 (m, 1H, H³), 3.63 (s, 6H, COOMe), 2.10-2.49 (m, 2H, CH₂, H²³), 2.00 (s, 3H, OCOCH₃) 1.90-2.00 (m, 2H, H¹¹), 1.10-1.90(m, 26H), 0.93(d, 3H, CH₃, H²¹), 0.87 (s, 3H, CH₃, H¹⁹), 0.64 (s, 3H, CH₃, H¹⁸)



<90>



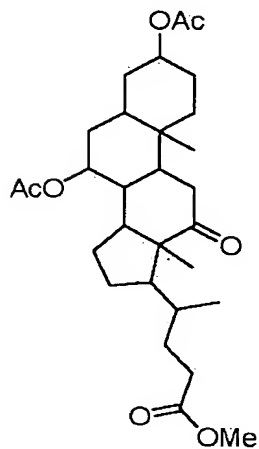
<91> <실시예 10> 메틸 3 α ,7 α -디아세톡시-12-케토콜라네이트의 제조

<92> 메틸 3 α -아세테이트 대신 메틸 3 α ,7 α -디아세테이트 28g를 사용한 것을 제외하고 실시예 3과 같은 방법으로 하기 구조식의 메틸 3 α ,7 α -디아세톡시-12-케토콜라네이트 24g (수율 95%)을 얻었다.

<93> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 3.59 (s, 3H, COOMe , H^{18}), 3.50-3.59 (m, 1H, H^3), 2.10-2.49 (m, 2H, CH_2 , H^{23}), 1.90-2.00 (m, 2H, H^{11}), 1.10-1.90(m, 26H), 0.93(d, 3H, CH_3 , H^{21}), 0.87 (s, 3H, CH_3 , H^{19}), 0.64 (s, 3H, CH_3 , H^{18})



<94>

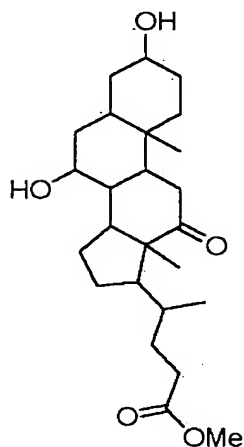


<95> <실시예 11> 메틸 3 α ,7 α -디히드록시-12-케토콜라네이트의 제조

<96> 메틸 3 α -아세톡시-12-케토콜라네이트 대신 메틸 3 α ,7 α -디아세톡시-12-케토콜라네이트 32g을 사용한 것을 제외하고 실시예 4와 같은 방법으로 하기 구조식의 메틸 3 α ,7 α -디히드록시-12-케토콜라네이트 29g (수율 96%)을 얻었다.

<97> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 3.87 (m, 1H, H⁷), 3.59 (s, 3H, COOMe, H¹⁸), 3.50–3.59 (m, 1H, H³), 2.10–2.49 (m, 2H, CH₂, H²³), 1.90–2.00 (m, 2H, H¹¹), 1.10–1.90(m, 26H), 0.93(d, 3H, CH₃, H²¹), 0.87 (s, 3H, CH₃, H¹⁹), 0.64 (s, 3H, CH₃, H¹⁸)

<98>

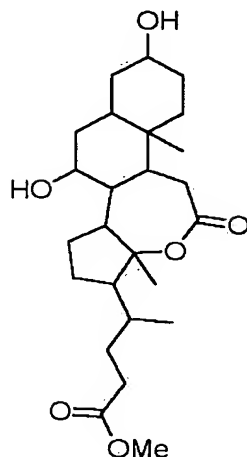


<99> <실시예 12> 메틸 4-(4,7-디히드록시-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-1-일)-펜타노에이트의 제조

<100> 메틸 3 α -히드록시-12-케토콜라네이트 대신 메틸 3 α ,7 α -디히드록시-12-케토콜라네이트 28g를 사용한 것을 제외하고 실시예 5와 같은 방법으로 하기 구조식의 메틸 4-(4,7-디히드록시-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-1-일)-펜타노에이트 11g (수율 42%)을 얻었다.

<101> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 3.87 (m, 1H, H 7), 3.59 (s, 3H, COOMe, H 18), 3.50-3.59 (m, 1H, H 3), 2.45-2.60 (d, 2H, CH $_2$ COO of lactone) FT-IR (cm^{-1}): 3464 (OH), 1732 (케톤의 에스테르), 1171 (에스테르의 에테르 결합)

<102>

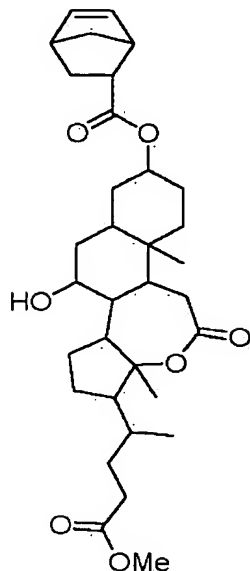


<103> <실시예 13> 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터의 제조

<104> 메틸 4-(7-히드록시-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-1-일)-펜타노에이트 대신 메틸 4-(4,7-디히드록시-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-1-일)-펜타노에이트 11g을 사용한 것을 제외하고 실시예 6과 같은 방법으로 하기 구조식의 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터 12g (수율 85%)을 얻었다.

<105> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 5.90-6.16 (m, 2H, olefin proton), 2.45-2.60 (d, 2H, CH_2 COO of lactone) FT-IR (cm^{-1}): 3464 (OH), 1732 (케톤의 에스테르), 1171 (에스테르의 에테르 결합)

<106>

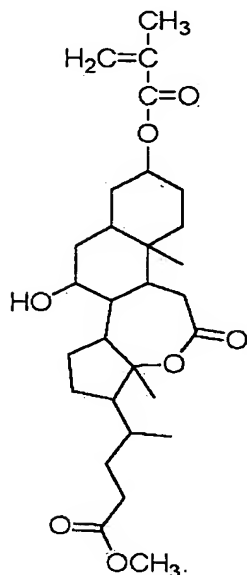


<107> <실시예 14> 2-메타크릴산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사테카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터의 제조

<108> 메타크릴로일클로라이드 4.2g을 사용한 것을 제외하고 실시예 13과 같은 방법으로 하기 구조식의 2-메타크릴산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사테카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터 9.8g (수율 84%)을 얻었다.

<109> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 5.90-6.16 (m, 2H, olefin proton), 2.45-2.60 (d, 2H, CH_2 COO of lactone) FT-IR (cm^{-1}): 3464 (OH), 1732 (케톤의 에스테르), 1171 (에스테르의 에테르 결합)

<110>



<111> II. 포토레지스트 중합체의 제조

<112> 상기 본 발명의 중합체를 제조하는 과정에서 라다칼중합은 벌크중합 또는 용액중합 등으로 수행되는데 용액 중합의 경우 중합용매는 시클로헥사논, 시클로펜타논, 테트라히드로퓨란, 디메틸포름아미드, 1,4-디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 또는 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 단독용매 혹은 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다.

<113> 또한, 중합개시제는 벤조일퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 터셔리-부틸퍼옥사이드, 터셔리-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-터셔리-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<114> <실시예 15>

비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터 중합체의 제조

<115> 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터 5g, 말레산 무수물 0.9g, 라디칼 중합개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.03g을 중합 플라스크에 넣고 정제된 테트라히드로퓨란 6.0g에 잘 녹인 후 질소 분위기로 만든 상태에서 65℃ 에서 24시간 동안 중합시켰다. 중합이 끝난 후 반응물을 석유에테르:에틸에테르 (3:1) 혼합용액에 침전시키고 필터하였다. 얻어진 고체를 진공건조하여 폴리((비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터)-co-말레산무수물) 1.8g (수율 30%)을 얻었다.

<116> <실시예 16> 2-메타크릴산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스테르 중합체의 제조

<117> 2-메타크릴산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스테르 4.4g과 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.03g을 이용하여 실시예 15와 같은 방법으로 폴리 ((2-메타크릴산-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α ,12 α -디메틸-11-옥소-헥사데카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스테르) 2.6g (수율 65%)을 얻었다.

<118> <실시예 17> 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사테카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터 중합체의 제조

<119> 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사테카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터 5.2g을 사용한 것을 제외하고 실시예 15와 같은 방법으로 폴리((비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복시산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사테카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터)-co-말레산무수물) 1.85g (수율 30%)을 얻었다.

<120> <실시예 18> 2-메타크릴산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사테카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터 중합체의 제조

<121> 2-메타크릴산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사테카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터 5g과 2,2-아조비스이소부티로니트릴 0.03g을 이용하여 실시예 16과 같은 방법으로 폴리(2-메타크릴산 4-히드록시-1-(3-메톡시카르보닐-1-메틸프로필)-9 α , 12 α -디메틸-11-옥소-헥사테카히드로-12-옥사-나프토[2,1-e]아줄렌-7-일 에스터) 3.4g (수율 62%)을 얻었다.

<122> III. 포토레지스트 조성물의 제조 및 패턴형성 방법

<123> 본 발명에서는 또한 상기의 중합체와 광산발생제, 유기용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다. 광산발생제는 빛에 의하여 산을 발생할 수 있는 화합물이면 특별한 한정을 요하지는 아니한다. 광산발생제는 주로 화화염계, 오늄염계가 많이 사용되며, 보다 구체적인 예로는 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트, 디니트로벤질토실레이트, n-데실디술포, 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로호스페이트, 디페닐요도염헥사플루오로 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 트리페닐술포늄 트리플레이트 또는 디부틸나프틸술포늄 트리플레이트 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<124> 이 때 광산발생제는 상기 수지에 대해 0.01 내지 20 중량% 비율로 사용되는 것이 바람직하다. 0.01 중량% 미만의 양으로 사용될 때는 포토레지스트의 광에 대한 민감도가 취약하게 되고 20중량% 이상 사용될 때는 광산발생제가 광을 많이 흡수하여 단면이 좋지 않은 패턴을 얻게 된다.

<125> 또한, 상기 조성물에 사용되는 유기 용매는 특별한 한정을 요하는 것은 아니지만, 바람직하게는 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 메닐 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 시클로헥사논, 2-헵타논, 에틸락테이트 및 이들의 혼합용매를 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매는 포토레지스트 중합체에 대해 10 내지 1000중량% 비율로 사용하는데 이는 원하는 막두께를 얻기 위한 것이다.

<126> <실시예 19> 포토레지스트의 제조 및 포토레지스트 패턴 형성

<127> 원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 15에서 얻은 중합체 0.2g과 광산발생제의 트리페닐술포늄트리플레이트 0.004g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.5g에 용해시킨 다음 0.2 μ m 필터로 여과하여 포토레지스트 용액을 얻었다. 이 조성물을 실리콘 웨이퍼위에 스핀 도포한 후 100℃에서 90초간 가열하여 두께 0.4 μ m의 포토레지스트 막을 제조하였다. 가열 후 ArF 레이저 노광장비로 노광 후 120℃에서 90초간 다시 가열하였다. 가열 완료 후 2.38 중량% 테트리메틸암모늄히드록시드 수용액으로 90초간 현상한 후 0.3 μ m 패턴을 얻었다. (도 1참조)

<128> <실시예 20> 포토레지스트의 제조 및 포토레지스트 패턴 형성

<129> 실시예 16에서 얻은 중합체를 사용한 것을 제외하고 실시예 19과 같은 방법으로 0.3 μ m의 패턴을 얻었다.

<130> <실시예 21> 포토레지스트의 제조 및 포토레지스트 패턴 형성

<131> 실시예 17에서 얻은 중합체를 사용한 것을 제외하고 실시예 19와 같은 방법으로 0.3 μ m의 패턴을 얻었다.

<132> <실시예 22> 포토레지스트의 제조 및 포토레지스트 패턴 형성

<133> 실시예 18에서 얻은 중합체를 사용한 것을 제외하고 실시예 19와 같은 방법으로 0.3 μ m의 패턴을 얻었다

【발명의 효과】

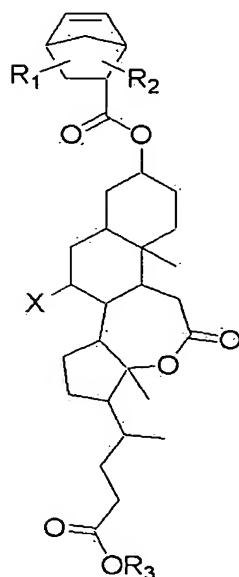
- <134> 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 옥세판-2-온 구조를 함유하는 노르보넨 단량체, 아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트 단량체를 이용하여 형성된 중합체는 기존의 매트릭스 중합체로 사용되는 것과는 달리 화학중폭형으로 개환중합이 일어나 노광부와 비노광부의 현상액에 대한 용해도 차이를 유도할 수 있다.
- <135> 본 발명에 의한 포토레지스트를 미세가공기술에 적용하면 우수한 감도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 기존의 포토레지스트에서 발생하는 노광장비 렌즈의 오염 및 포토레지스트 필름의 큰 부피감소로 인한 응력발생에 의한 생산량 저하와 패턴 변형 등의 문제점을 해결할 수 있다.
- <136> 또한, 본 발명에 의하여 제조된 중합체를 이용한 포토레지스트는 원자외선 영역 중 특히 193nm영역에서 우수한 투과율을 나타내며 에칭 내성 및 내열성도 매우 우수하다.
- <137> 또한, 본 발명에 의한 포토레지스트는 노광과 열처리에 의하여 개환중합이 일어나며 카르복시산이 형성되어 극성이 변화하게 된다. 따라서 기존의 범용 현상액을 그대로 적용할 수 있다.
- <138> 이와 같이, 본 발명은 기존에 제시된 물질을 변형 또는 개선하는 수준이 아닌 종래의 포토레지스트의 문제점을 극복할 수 있는 새로운 개념의 포토레지스트에 관한 것이라고 할 수 있다.
- <139> 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

아래의 구조식 (I)로 표시되는 노르보넨 단량체.

구조식 (I)

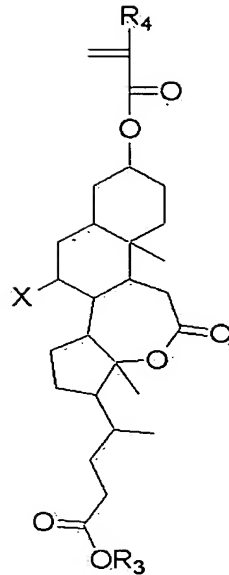


여기서 R_1 , R_2 , R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 페닐기이고; R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X는 수소, 혹은 히드록시기이다.

【청구항 2】

아래의 구조식 (II)로 표시되는 아크릴레이트 단량체와 메타크릴레이트 단량체.

구조식 (II)

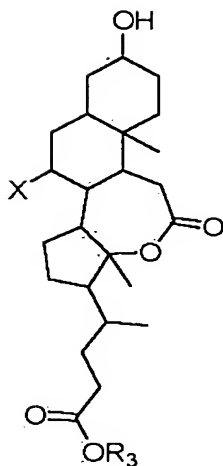


여기서 R_1 , R_2 , R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 페닐기이고; R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X는 수소, 혹은 히드록시기이다.

【청구항 3】

아래의 구조식 (III)으로 표시되는 알코올

구조식 (III)



여기서 R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X는 수소, 혹은 히드록시기이다.

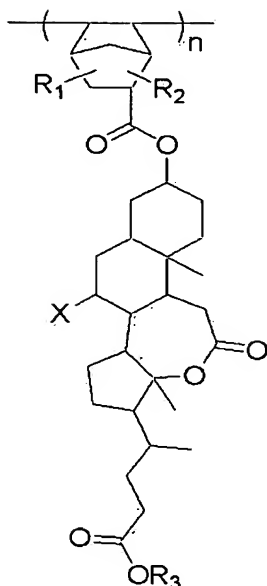
【청구항 4】

청구항 3의 구조식 (III)의 알코올과 2-클로로카르보닐-5-노르보넨, 아크릴로일 클로라이드 및 메타크릴로일 클로라이드에서 선택되는 1종을 반응시켜 청구항 1의 구조식 (I), 청구항 2의 구조식 (II)로 표시되는 단량체를 제조하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 단량체의 제조방법.

【청구항 5】

아래의 구조식 (IV)로 표시되는 중합체.

구조식 (IV)



여기서 R_1 , R_2 , R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 페닐기이고; R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X 는 수소, 혹은 히드록시기이고; n 은 중합도로서 1 내지 1000의 값을 갖는다.

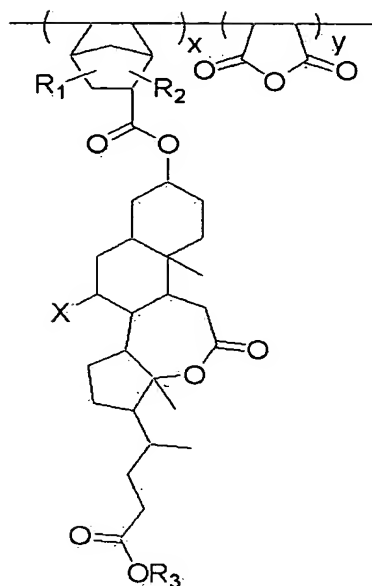
【청구항 6】

청구항 5의 구조식 (IV)로 표시되는 중합체와 광산발생제를 포함함을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 7】

아래의 구조식 (V)로 표시되는 중합체.

구조식 (V)



여기서 R_1 , R_2 , R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 페닐기이고; R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X 는 수소, 혹은 히드록시기이고; x, y 는 중합체의 몰조성비로서 $x+y=1$ 의 값을 갖는다.

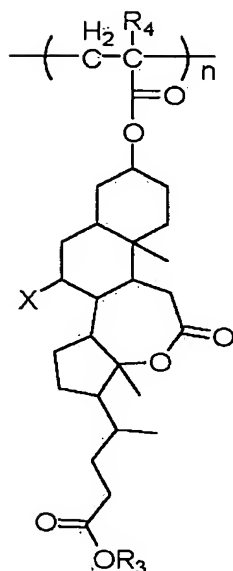
【청구항 8】

청구항 7의 구조식 (V)로 표시되는 중합체와 광산발생제를 포함함을 특징으로 하는 포토 레지스트 조성물.

【청구항 9】

아래의 구조식 (VI)로 표시되는 중합체.

구조식 (VI)



여기서 R_1 , R_2 , R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 페닐기이고; R_3 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 페닐기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 알킬기, 탄소수 6~30의 지방족 고리 탄화수소, 탄소수 6~30의 지방족 락톤이고; X는 수소, 혹은 히드록시기이고; n은 중합도로서 1 내지 1000의 값을 갖는다.

【청구항 10】

청구항 9의 구조식 (VI)로 표시되는 중합체와 광산발생제를 포함함을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 11】

청구항 1의 구조식 (I)로 표시되는 노르보넨 단량체의 단독 중합 또는 말레산 무수물과의 공중합체를 제조하는 단계; 및 상기 중합체와 광산발생제를 용매에 용해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물의 제조방법

**【청구항 12】**

청구항 2의 구조식 (II)로 표시되는 단량체의 단독중합, 또는 말레산 무수물과 함께 공중합체를 제조하는 단계; 및 상기 중합체와 광산발생제를 용매에 용해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물의 제조방법

【청구항 13】

청구항 2의 구조식 (II)로 표시되는 단량체와, 지방족 고리형 탄화수소 또는 지방족 락톤구조를 구조내 포함하는 아크릴레이트나 메타크릴레이트 단량체를 혼합하여 중합체를 제조하는 단계; 및 상기 중합체와 광산발생제를 용매에 용해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물의 제조방법

【청구항 14】

제 6항, 제 8항, 제 10항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서, 광산발생제는 상기 중합체에 대해 0.01 내지 20 중량% 비율로 첨가됨을 특징으로 하는 포토레지스트

【청구항 15】

제 11항 내지 13항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서, 용매는 상기 중합체에 대해 10 내지 1000 중량% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 제조방법

【청구항 16】

포토레지스트 패턴형성방법에 있어서,

(a) 제 6항, 제 8항, 제 10항에서 선택되는 어느 한 항의 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계;

(c) 상기 노광된 결과물을 열처리하는 단계; 및

(d) 상기 단계 c의 결과물을 현상하여 원하는 패턴을 얻는 단계를 포함함을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴형성방법.

【청구항 17】

제 16항에 있어서, 상기 열처리 공정은 90~140℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴형성방법.

【청구항 18】

제 16항에 있어서, 상기 노광 공정은 광원으로서 원자외선, F2, Extreme UV, e-빔, X선, 이온빔을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴형성방법.

【청구항 19】

제 16항의 방법에 의하여 제조된 반도체 소자

【도면】

【도 1】

